

流動触媒によるエチレンの酸化

その他（別言語等） のタイトル	The Oxidation of Ethylene in a Fluidized Bed
著者	加納 久雄, 金塚 高次
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	1
号	5
ページ	691-700
発行年	1954-12-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/3040

流動触媒によるエチレンの酸化

加納 久雄 金塚 高次

The Oxidation of Ethylene in a Fluidized Bed

Hisao Kano and Takatsugu Kanazuka

Abstract

In the course of investigation of the synthesis of ethylene oxide by direct air oxidation of ethylene in a fluidized bed, the authors found that catalysts consisted of silver and cobalt, deposited on silica gel, were effective for this reaction, and that catalysts which had proper Ag content would restrain the decomposition of ethylene. The authors also found that if gaseous mixture had passed through two or more reactors serially, good conversion of ethylene to ethylene oxide would proceed favorably without undesirable side reactions.

The reaction velocities were also determined in the fixed bed, and the results were compared with those in the fluidized bed, and as the result of which it was assumed that kinetic reaction steps were rate-determining in the case of fluidized catalysts they used.

I 緒 論

エチレンの気相酸化によるエチレンオキシドの製造は、エチレンから比較的簡単な工程を経て直接目的物が得られるので、つとに Lenher によつて行われた無触媒に於ける研究の後、この反応を接觸的に行うための触媒の製法に関する研究が多く人々によつて行われその大部分が特許となつている。而して適当な触媒の発見と同時に反応条件及び装置に関する知見が得られるに及んで、工業的に実施されるに至つた。Mc Bee等¹は $\text{Ag}_2\text{O}-\text{BaO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (corundum) 系触媒について反応条件を研究し1ヶ月使用した触媒では反応温度 280°C 、接触時間約1秒及び空気-エチレン比17.5:1の場合、酸化エチレンへの転換率30%、収率45%であることを報じている。Twigg²はグラスウールに担持した銀触媒を用い、動的及び静的方法によつて動力学及び反応機構に就いて研究し CO_2 及び H_2O の生成がエチレンからフォルムアルデヒドを経て行われるものと、一旦生じた酸化エチレンの異性化によつてできるアセトアルデヒドが急速に燃焼することによるものとの二方向の経路を推定したが、Todes等³は $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -アスベスト、 $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -アスベスト及びAgを用い、エチレン及び酸化エチレンの酸化機構に就いての研究

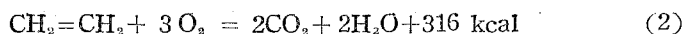
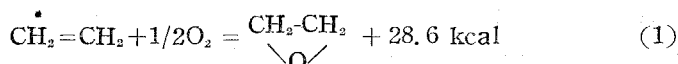
1 Mc Bee, E. T., Hass, H. S., Wiseman, P. A. : Ind. Eng. Chem., 37, 432 (1945)

2 Twigg, G. H. : Proc. Roy. Soc. (London), A188, 92, 105, 123 (1946); Trans. Faraday Soc., 42, 284 (1946); Trans. Faraday Soc., 44, 256 (1948)

3 Todes, O. M., Andrianova, T. I. : Doklady Akad. Nauk S. S. S. R., 88, 515 (1953)

から、 CO_2 及び H_2O の生成は酸化エチレンを経て行われ、後者の燃焼の度合は一に触媒の種類如何によるとしている。Schultze等⁴は反応管入口温度及びガス流速が銀触媒の温度分布に及ぼす影響から高い温度上昇は CO_2 及び H_2O の生成を促進すること、 H_2O がエチレンの酸化を抑制すること、及び実測はできないけれども触媒表面の真の温度が反応の経過に決定的な影響をもつことなどを示した。工業化のための中間試験は第二次大戦中 I. G.⁵ に於て行われ、その調査報告が P. B. レポートに記載されている。著者の一人も実験室の結果を基礎として工業化試験に従事したが、終戦により生産寸前に於て中止の己むなきに至つた。

銀を主体とする触媒を用いてエチレンの空気酸化を行う場合、周知の如く酸化エチレンの他に通常 CO_2 及び H_2O が生成する。

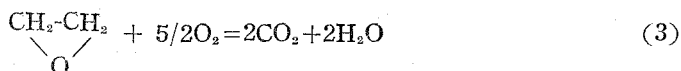


(CO_2 及び H_2O 生成の機構はエチレンが直接燃焼する場合だけではないが、結果的には一応上記の如くなる)。固定触媒の場合、反応熱を除去して触媒を最適反応温度に保つためには反応管の構造及び加熱方式に特別の考慮を払う必要がある。この点に於て流動触媒を使用し得れば甚だ好都合であつて、流動触媒に就いては既に二三の特許⁶がある。流動層による酸化エチレン製造に関する Atlantic Refining Co. の研究を基礎として Vulcan Engineering Divison⁷は工業化試験を行いつゝある模様であるが、その詳細に関する報告は未だ行われていない。

著者等は本反応を流動層で行うために有効な触媒を探究し、適当に調製した珪酸ゲルに銀及び微量のコバルトを担持させた粉末触媒についてその組成と触媒能の関係及び反応条件に関する知見を得たのでこれに就いて報告する。

Ⅱ 反 応 の 平 衡

最近 Walters等⁸が294.27~477.61°Kにおける酸化エチレンの比熱、エントロピ等の値を測定算出したので、これを用いて上記温度範囲における(1)の反応に対する平衡定数を求め、別に(2)及び酸化エチレンの燃焼反応



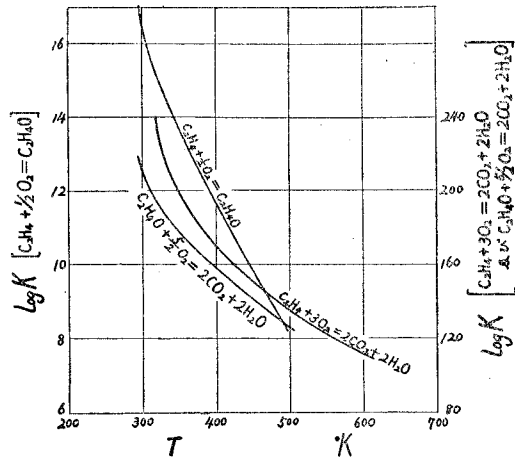
に対する夫々の平衡定数の計算を行つて比較すると以下の如くである。

- 4 Schultze, G. R., Theile, H. : Erdöl u. Kohle, 5, 552 (1952)
- 5 FIAT Final Rept. 875 (1947)
- 6 Becker & Arveson : U. S. 2, 376, 987 (1945) ; Becker : U. S. 2, 430, 443 (1947) ; Robertson & Allen : U. S. 2, 578, 841 (1951)
- 7 Chem. Eng. Progress, 48, 67 (1952) ; Chem. Eng., 60, 134 (1953) ; Chem. Eng. News, 30, 4746 (1952)
- 8 Walters, C. J., Smith, J. M. : Chem. Eng. Progress, 48, 337 (1952)

Walters等の得た測定値から $C_p(C_2H_4O)$ を T ($294.27 \sim 477.61^\circ K$)の函数として表わすと

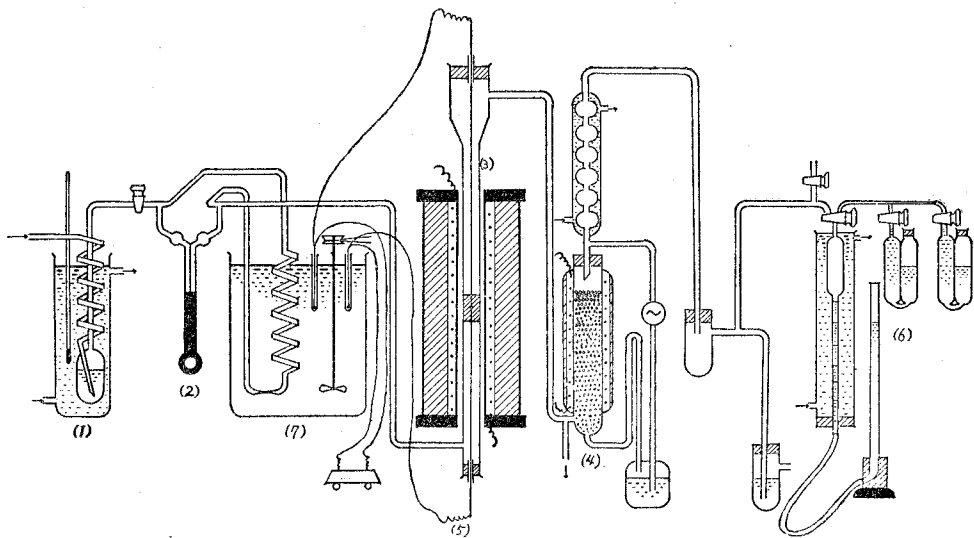
$$C_p(C_2H_4O) = 0.626 + 38.88 \times 10^{-3} T - 8.395 \times 10^{-6} T^2 \text{ cal. deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

となる。(1) に対する $\log K$ と T との関係は第1図に示した通りである。又(2)及び(3)に対しては既に測定された熱力学的数値を用いて計算した結果を同じく第1図に示した。三つの反応共に大きい K の値を有しているが、特に(2)及び(3)に対する K が大である。適当な触媒の選定によつて(1)の速度を選択的に大ならしめることができれば酸化エチレンの良好な収率を期待し得るのである。



第1図 平衡定数

Ⅲ 流動層の実験装置及び触媒



第2図 実験装置 (1)飽和器 (2)流量計 (3)反応管 (4)吸収器 (5)熱電対 (6)ガス分析装置 (7)恒温槽
実験装置を第2図に示す。予め適当な割合でガスタンク中に混合した空気エチレン混合ガス

を一定温度に保つた飽和食塩水(1)を通して水蒸気張力を一定として流量計(2)を通した後、反応管(3)に送る。反応管は電氣管状炉によつて加熱し、触媒層の温度は中心に通した熱電対(5)で測定した。反応ガス中の酸化エチレンは既報⁹⁾の方法によつて定量し、吸収器(4)により酸化エチレンをエチレングリコールとして除去した反応ガスについて CO_2 、 C_2H_4 及び O_2 を分析した。

担体としての珪酸ゲルは水ガラスと塩酸から製した。充分水洗を行い乾燥後 300°C で約20時間焼成を行つた。これを粉碎しタイラー標準篩で篩別け一定粒度のものを使用した。この担体にAgを担持させるにはピーカー中で銀鏡液と共に4~5時間攪拌して鍍銀した。Agは珪酸ゲル上に析出しガラス壁には殆んど附着しない。更に助触媒としてCoを添加する場合は鍍銀したものを一定量の醋酸コバルト溶液に投じ、攪拌しながら水浴上で蒸発乾涸し、水素気流中で 300°C まで加熱し冷後再び篩を通して粒子をそろえた。触媒中のAg及び SiO_2 は定量分析によりCoは使用したコバルト塩溶液の量から触媒の組成を決定した。

IV 実験結果と考察

(1) 触媒が定常の活性を示すに至るまでの経過

先づ170meshの篩を通る如き粒度の触媒($\text{Ag}/\text{SiO}_2=0.2$, $\text{Co}/\text{Ag}=1.06 \times 10^{-2}$) 0.6gを用い触媒の活性の変動の状況を調べた結果、第1表に示す如く約12時間を経過すれば酸化エチレン及び炭酸ガスの生成が略々定常となつた。触媒は沸騰状態(Boiling)で使用したが触媒層中の温度分布は第3図に示す如く入口部が幾分低いが他は一様である。

第1表 触媒活性が定常となるまでの経過 原料ガス流量： 21 l/h , C_2H_4 初濃度：4.5%

経過時間	反応温度	酸化エチレンへの転換率	炭酸ガスへの転換率	酸化エチレンの収率
時間 分	$^\circ\text{C}$	%	%	%
1 10	284	22.20	28.40	43.9
3 30	284	19.22	22.06	46.6
5 30	284	19.12	18.48	50.8
9 40	277	18.10	15.00	54.6
12 10	284	18.41	14.38	56.1
14 00	280	16.40	12.36	57.1
15 50※	278	21.00	18.80	52.8
18 40	274	19.40	14.22	57.6
21 25	275	17.40	12.64	57.9
24 55	277	17.80	13.31	57.2

※ 反応を中断して後、再び使用に移る当初一時的に活性の増大をみるが、約5時間を経過すれば元へ戻る。

第 2 表 触媒組成と転換率及び収率との関係

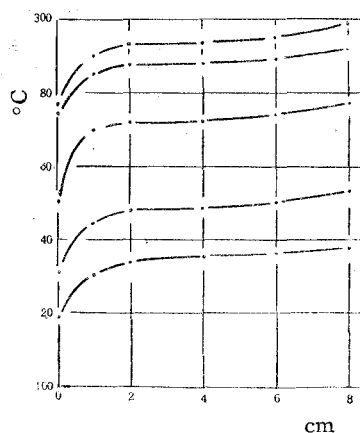
触媒量各1g, 粒度170~300mesh

入口ガス流量 9.33 l/h (N.T.P), C_2H_4 4.5%

触媒番号	Ag/SiO ₂	Co/Ag	反応温度 °C	転 換 率		収 率 酸化エチレン
				酸化エチレン %	炭酸ガス %	
C 31	0.179	4.24×10^{-3}	238	9.64	15.80	38.0
"	"	"	255	14.60	22.60	39.3
"	"	"	282	17.60	29.60	37.3
"	"	"	292	18.00	28.80	38.5
C 33	0.170	0	250	8.26	12.40	40.0
"	"	"	260	11.80	16.60	41.6
"	"	"	271	13.20	21.20	38.4
"	"	"	281	17.10	23.80	41.9
"	"	"	297	22.30	37.00	40.6
C 34	0.068	0	242	8.22	6.30	56.6
"	"	"	255	10.90	8.44	56.4
"	"	"	264	13.10	10.60	55.4
"	"	"	273	14.90	12.20	55.3
"	"	"	282	19.40	19.00	50.6
"	"	"	297	23.70	19.70	54.7
C 35	0.068	4.24×10^{-3}	231	6.30	1.89	77.0
"	"	"	247	10.10	5.71	63.7
"	"	"	260	14.60	5.72	71.9
"	"	"	281	23.50	10.70	68.8
C 39	0.038	0	248	6.13	0	100.0
"	"	"	269	13.30	0	100.0
"	"	"	280	13.70	0	100.0
"	"	"	292	17.50	0	100.0
C 40	0.038	4.24×10^{-3}	247	4.96	1.21	80.5
"	"	"	268	10.10	0	100.0
"	"	"	281	16.80	0.72	95.9
"	"	"	298	19.60	0.73	97.2

(2) 触媒組成と転換率及び収率との関係

1Co/Agを一定(0及び 4.24×10^{-3})として担体に対するAgの割合を変えた数種類の触媒について種々の反応温度に於ける生成物の分析値から酸化エチレン、炭酸ガスへの転換率及び前者の収率を求めると第2表に示す通りである。この結果に基づいてAg/SiO₂に対する転換率の等温線を描くと第4図及び第5図の如くなり、この種触媒に於てAgが適量含まれる場合には(G. H. Twiggが言える如くAg原子の距離、従つて担体上の



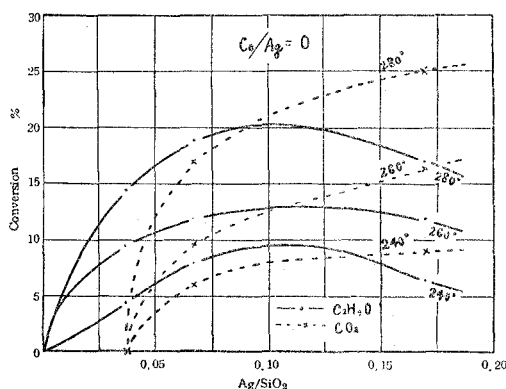
第3図 触媒層温度分布

Agの分布状態が重要な因子であろう) 燃焼反応を殆んど全く抑制し得ることが明らかとなった。

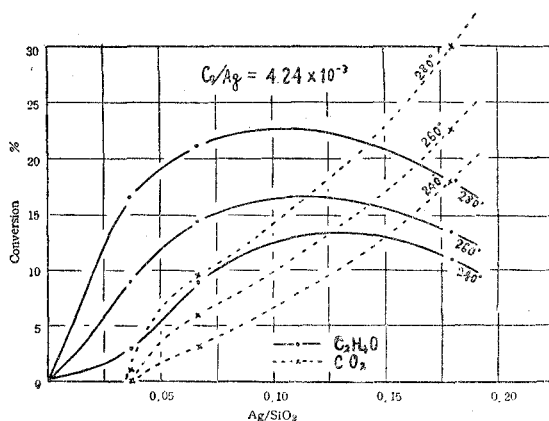
(3) 流動層に於ける反応率の向上について

以上の結果から明らかな如く、原料ガスを唯一回触媒に通ずるのみでは転換率が低い。固定層の場合は空間速度を小にすることによつて転換率を上昇させることができるが、流動層の場合は或る限界流速以下ではChannelingを起し流動化状態が悪くなる。そこで触媒を充填した反応管を数本直列に並べ反応ガスを順次これらに通ずることによつて何れも安定した流動状態に保つと同時に転換率を上昇させることができた。

即ちAg/SiO₂=0.046, Co/Ag=0の組成を有する170~300meshの触媒各



第4図 触媒組成と転換率

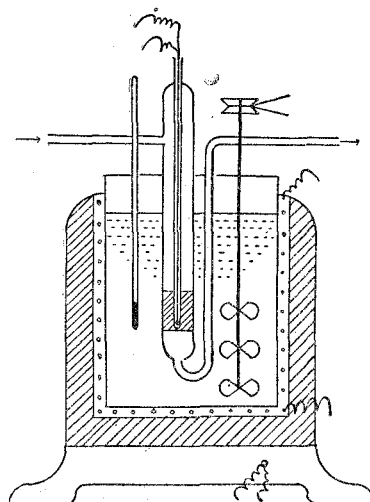


第5図 触媒組成と転換率

1g宛を3本の反応管に入れ、最初の反応管に対し8.921/hの流量で原料ガス(C₂H₄濃度4.27%)を通すと温度は第1触媒室で298°C, 第3触媒室で289°Cとなり、最後の反応管を出たガス中の酸化エチレンは40.1mg/lで酸化エチレンへの転換率38.0%, 炭酸ガスへの転換率17.3%であつた。

(4) 反 応 速 度

上に珪酸ゲルを担体とし、種々の割合でAg及びCoを含有する流動触媒の性能に就いて記したのであるが、この種触媒の反応速度の値を求めておくことが装置設計上有用と思われる。流動層反応では固体粒子の物理的性質、触媒層の高さ、反応管径、反応に関与する気体の特性等のため使用し得る流速に自ら制限を生ずるので、反応速度値の決定は固定層で行い、然る後流動層に於ける数個の実験値と対比した。先に進藤¹⁰⁾は一般的に動的方法による測定値から反応速度を解析的に求め且つ反応速度式を決定し、反応機構を推定する方法を報告されたが、著者等はエチレンの酸化反応を、一応部分酸化反応と完全酸化反応との二つの並行反応から成るものと仮定して、夫々に対する転換率と反応速度との関係を求めた。実験の装置は第2図の反応管及び管状炉の部分に塩浴に浸した第6図の如き反応管に取換へ、残部は流動層の場合と同一のものを使用した。反応管はガラス製で、その断面積 1.34cm^2 、触媒は其中で長さ 3.7cm を占め、粒度 $130 \sim 150\text{mesh}$ 、目方 1g 、その組成としては SiO_2 1, Ag 0.191, Co 2.12×10^{-3} の如きものを用いた。4種の異なる流速を選び、反応温度として $230 \sim 280^\circ\text{C}$ の間の数個の温度に於ける、酸化エチレン、炭酸ガス及び未反応エチレンの分析値から、この二反応に対する転換率を求め第3表の結果を得た。反応温度に対して等流量線を描くと第7図となる。



第6図 反応装置 (固定層)

前記(1), (2)の反応が並行して起るとし、

No : 入口単位断面上に単位時間に送つた原料ガスの全モル数 $[\text{mole cm}^{-2} \text{sec}^{-1}]$

l : 触媒層の長さ $[\text{cm}]$

S : 原料ガス中の C_2H_4 のモル分率

x : 酸化エチレンへの転換率

y : CO_2 への転換率

$v_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$: 酸化エチレン生成の反応速度 $[\text{mole cm}^{-2} \text{sec}^{-1}]$

v_{CO_2} : CO_2 生成の反応速度 $[\text{mole cm}^{-2} \text{sec}^{-1}]$ とすれば、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ の生成に対しては

$$v_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} = \frac{Sdx}{d(l/No)} \quad (4)$$

CO_2 生成に対しては

10 進藤：北大工学部彙報， No. 3, 113 (1949)

$$v_{CO_2} = \frac{2 S dy}{d(l/No)} \quad (5)$$

となる。

第 3 表 反応速度の決定に必要な実験データ
原料ガス組成；エチレン 4.7%， 空気 95.3%

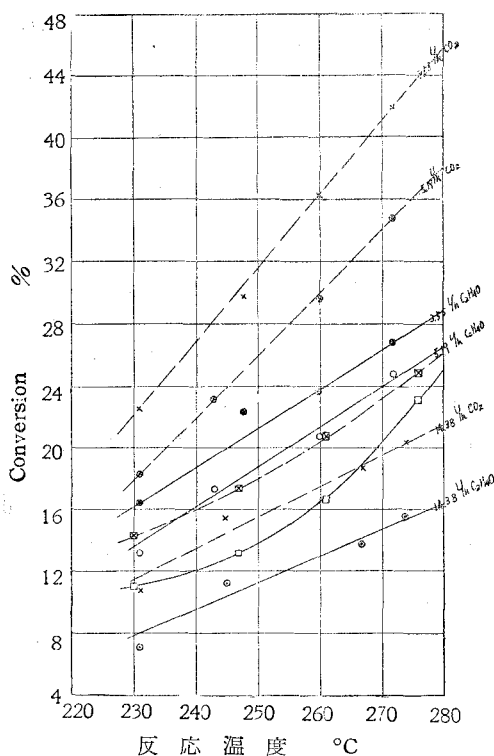
実験番号	流 量 l/h	反応温度 °C	転 換 率	
			酸化エチレン %	炭酸ガス %
K 5	3.55	231	16.4	22.6
1	"	248	22.4	29.8
9	"	260	23.7	36.3
13	"	272	26.9	42.0
6	5.19	231	13.2	18.3
2	"	243	17.4	23.3
10	"	260	20.8	29.7
14	"	272	24.8	34.8
7	8.40	230	11.0	14.3
18	"	247	13.2	17.4
19	"	261	16.7	20.8
15	"	276	23.2	24.9
8	14.38	231	7.2	10.8
4	"	245	11.3	15.5
3	"	267	13.8	18.7
16	"	274	15.6	20.4

第 4 表 流動層の実験結果

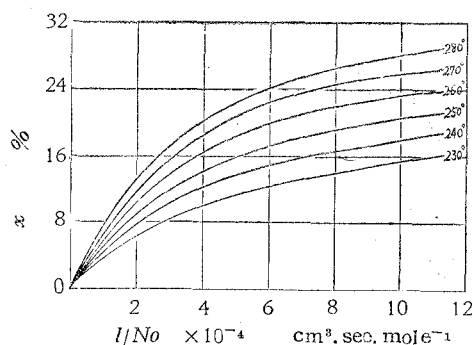
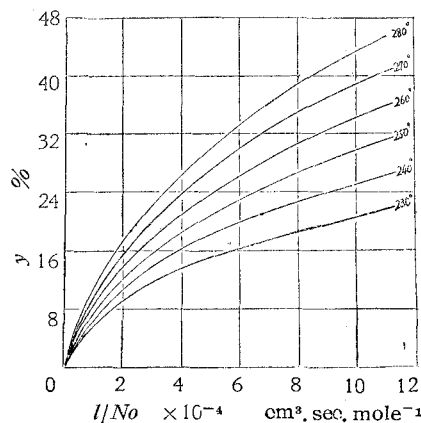
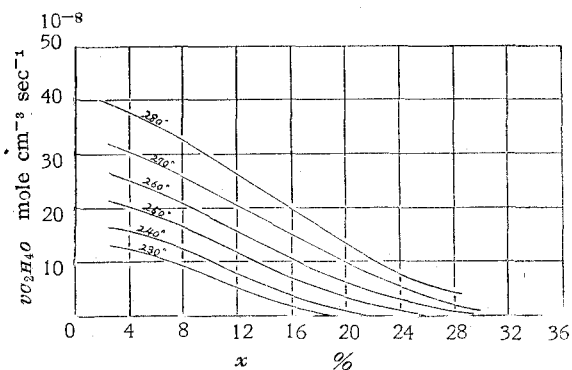
触媒量, 0.8g; 原料ガス, C₂H₄ 4.69%, 空気 95.31%

実験番号	流 量 l/h	反応温度 °C	転 換 率	
			酸化エチレン %	炭酸ガス %
(K ₄)fl 1	9.05	280	20.20	24.50
2	9.05	240	11.21	13.12
3	14.82	275	13.52	17.91
4	14.82	241	7.66	10.94

(4) 及び (5) によると, ガス送入量を種々に変えこれに対応する x 及び y の実測値を用いて l/No に対する x 及び y の等温線を描き (第8図及び第9図), 図式微分により $d x/d(l/No)$ 及び

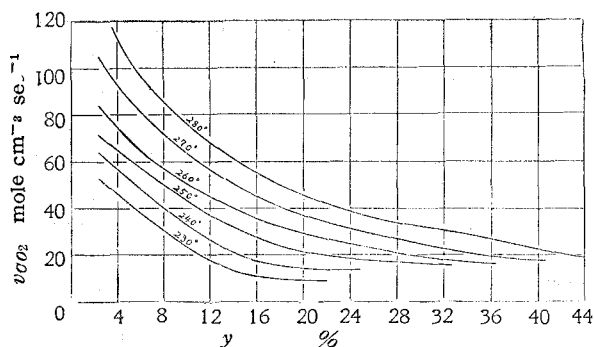
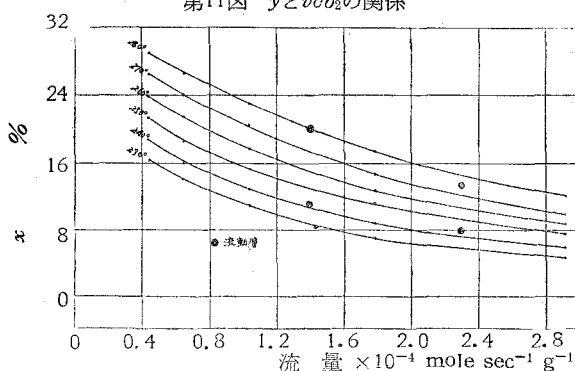


第7図 温度、流速と転換率の関係

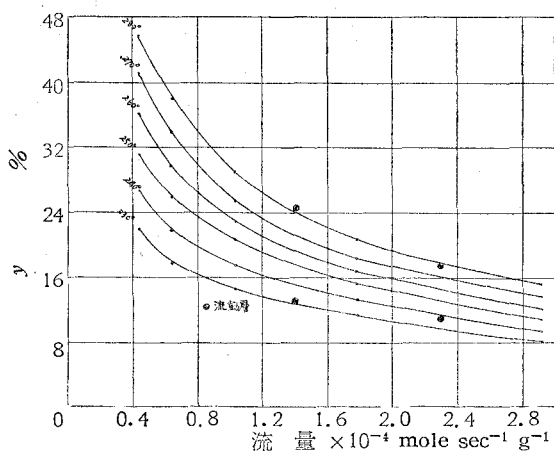
第8図 l/No と x の関係第9図 l/No と y の関係第10図 x と $v_{O_2H_4O}$ の関係

$dy/d(l/No)$ を求め、これに夫々 S 及び $2S$ を乗ずることによつて $v_{O_2H_4O}$ 及び v_{CO_2} を求めることができる。このようにして得た結果が第10図及び第11図である。第8図から反応温度及び転換率を指定した場合、 l/No が定まるから、原量ガス送入量を与へると固定層に於ては触媒の長さが、流動層に於ては触媒量が決定される。

この場合流動層と固定層では同一活性の触媒でも拡散の影響によつて見かけの反応速度が異なり得るので、固定層で得た速度値をそのまま流動層に於ける値として使用し得るかどうかを確かめるため、上述の反応速度測定に使用した触媒を流動層で使用して、数個の温度と流速で測定を行い第4表の結果を得た。即ち固定層に於けると略々一致した転換率を示すことが第12図及び第13図から明らかである。

第11図 y と v_{CO_2} の関係

第12図 固定層と流動層の比較



第13図 固定層と流動層の比較

従つて反応ガスの拡散による影響は少なく、化学反応の速度そのものが律速であること、及び固定層で得た反応速度値をそのまま流動層に対して用いることが明らかとなつた。

V 要 約

(1) エチレンの直接空気酸化による酸化エチレン合成用流動触媒として珪酸ゲルに銀及びコバルトを担持したものが有効であることを見出し、種々の触媒組成についての転換率の測定結果から、担体に対する銀の適度な濃度の場合酸化エチレンの生成のみを促進し得ることを明らかにした。

(2) 流動層に於けるガス流量と触媒量の制約のための低転換率は数本の反応管を用いて順次ガスを通ずることによつて上昇させ得る。この場合生成酸化エチレンの著しい燃焼等は認められなかつた。

(3) 転換率と反応速度の実験的図表を作製して設計上の資料とすると共に、本法の触媒によるエチレンの酸化反応は流動層に於ても化学反応の速度が律速的なことを明かにした。

終りに本研究に対して種々御教示をいただいた北海道大学工学部岡本教授及び小林助教授、ならびに本論文の御校閲をたまわつた室蘭工業大学佐藤久次教授に感謝の意を表すると共に、研究費の一部は文部省科学研究助成補助金によるものであることを附記する。

(昭和29年6月18日受付)